

BINDER COMPOSITION

Patent number: JP58176049
Publication date: 1983-10-15
Inventor: NOZU KAZUO; others: 01
Applicant: DAICEL KK
Classification:
- **International:** B22C1/26; B22C1/22; C08L61/26; C09J3/16
- **European:**
Application number: JP19820057613 19820406
Priority number(s):

Report a data error here

Abstract of JP58176049

PURPOSE: To provide a binder compsn. which is short in hardening time and has a good collapsing property at high temp. by adding an acid catalyst and a plasticizer respectively at prescribed ratios to a mixture of a methylol substituted glycoluril deriv. and an org. compd. having ≥ 1 active hydrogen group.

CONSTITUTION: A mixture of a methylol substituted glycol deriv. (e.g.; tetramethoxymethylolglycoluril) and an org. compd. having ≥ 1 active hydrogen group (e.g.; sucrose) is prepared. An intended binder compn. for molding sand is obtd. by adding 0.05-75pts.wt. an acid catalyst (p-toluene sulfonic acid) and ≤ 50 pts. wt. a plasticizer (e.g. phthalate ester or the like) to 100pts.wt. said mixture. The compsn. is dissolved in a suitable solvent, and the solvent is removed while the compsn. is mixed with silica sand under agitation, whereby coated sand is obtained. The coated sand is packed in a mold for molding a core and is heat treated at 150-300 deg.C, whereby a core molding is obtained. The core molding has sufficient strength when used for casting and has an excellent collapsing property after used in casting.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Patent Abstracts of Japan

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—176049

⑮ Int. Cl.³
B 22 C 1/26
1/22
C 08 L 61/26
C 09 J 3/16

識別記号

庁内整理番号
6689—4 E
6689—4 E
6946—4 J
7102—4 J

⑯ 公開 昭和58年(1983)10月15日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑰ 粘結剤組成物

⑱ 特 願 昭57—57613
⑲ 出 願 昭57(1982)4月6日
⑳ 発 明 者 野津一雄

姫路市余部区上余部500

㉑ 発 明 者 福田豊
姫路市網干区浜田446
㉒ 出 願 人 ダイセル化学工業株式会社
堺市鉄砲町1番地

明 細 書

1. 発明の名称

粘結剤組成物

2. 特許請求の範囲

メチロール化グリコールウリル誘導体と、カルボキシ基、アルコール性水酸基およびアミド基からなる群から選ばれた活性水素基を少なくとも1個有する有機化合物との混合物100重量部に対し、酸触媒0.05重量部以上7.5重量部以下および可塑剤50重量部以下を加えてなる鋳物砂用粘結剤組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は硬化時間が短く、且つ高温での崩壊性の良好な粘結剤に関する。

詳しくはメチロール化グリコールウリル誘導体と活性水素化合物とからなる熱硬化性樹脂組成物を用いた粘結剤で、特にアルミニウム合金鋳物など比較的鋳造温度の低い鋳造物の中子成型用鋳物砂に適した粘結剤である。

従来から鋳物砂用粘結剤としてフェノール系

樹脂で砂を被覆し、加熱成型するいわゆるシエルモールド法が広く用いられている。しかし、この方法で得られた鋳型を鋳造温度の低いアルミニウム合金鋳物の中子として用いた場合、鋳造温度での崩壊性が不十分のため鋳物からの砂落しが困難である。このため鋳造後の鋳物を改めて400～500℃で数時間熱処理してフェノール樹脂を熱分解させ、ノックアウトマシン等で強い振動を与えてはじめて鋳物から中子の砂が排出されるような状況であり、手間と費用がかかる。このため崩壊性の良好な粘結剤が要望されていた。しかも中子の成型にあたっては出来るだけ短時間で完了するような熱硬化速度の早い粘結剤であることが必要で、例えば1分程度の熱成型で十分な強度のある鋳型が得られることが要求される。

本発明者等は鋭意研究の結果、活性水素を有する有機化合物を主体とし、この架橋剤としてメチロール化グリコールウリル誘導体を或る範囲内の比率で用いると熱硬化速度も早く、崩壊性のよい粘結剤組成物が得られることを見出した。

即ち、本発明はカルボキシル基、アルコール性水酸基およびアミド基からなる群から選ばれた少くとも一つの活性水素基を有する有機化合物とメチロール化グリコールウリル誘導体との混合物100重量部に酸触媒0.05重量部以上7.5重量部以下と可塑剤50重量部以下を加えてなる粘結剤組成物である。

本発明に用いる活性水素基を有する有機化合物は例えば以下のような化合物から選択される。

即ち、セルロースアセテート、セルロースナイトレート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートフタレート、セルロースプロピオネート、カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、カルボキシプロピルセルロースなどのセルロース誘導体。

グルコース、フルクトース、キシロース、シュクロース、マルトース、ラクトース、ラフィノースなどの単糖およびオリゴ糖類。

また、本発明に使用するメチロール化グリコールウリル誘導体は1~4個のメチロール基を有するものを含み、これらのメチロールの1~4個がアルキル化されているものも包含する。

さらに、本発明に用いる可塑剤は通常のプラスチック用の可塑剤が適用される。例えばフタル酸ジブチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジノニルなどのフタル酸エステル類、アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル、アゼライン酸ジ-2-エチルヘキシル、セバチン酸ジ-2-エチルヘキシルのような二塩基酸エステル類、ジエチレングリコールジ安息香酸エステルのようなグリコールエステル類、グリセリントリアセテート、ステアリン酸ブチル、オレイン酸ブチルなどのような脂肪酸エステル類、リン酸トリ-2-エチルヘキシル、リン酸トリフェニルなどのようなリン酸エステル類、その他エポキシ化大豆油、塩素化パラフィン、ショウノウ、トルエンスルホンアミド類などが挙げられる。これらを必要に応じて使用し、粘結性を調節することができる。

ソルビトール、キシリトール、マルチトール、カップリングシュガー、グリコールグリコシド、還元デンプン糖化物などの変性糖類、デンプン、プルラン、マンナン、カラギーナンなどの多糖類。単量体成分としてアクリル酸、メタアクリル酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、クロトン酸、アクリル酸(2-ヒドロキシエチル)、アクリル酸(2-ヒドロキシプロピル)、メタクリル酸(2-ヒドロキシエチル)、メタクリル酸(2-ヒドロキシプロピル)、アクリルアシド又はメタクリルアシドを含む付加重合ポリマー。

エチレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどの多価アルコールおよびこれらの初期縮合物。

ビロカチコール、レゾルシノールなどの多価フェノール類。

ポリビニルアルコール、エチレン-酢酸ビニルコポリマーの部分酸化物、水酸基を末端に有するポリブタジエンなどの水酸基を有するポリマーなどが含まれる。

また、酸触媒としては、p-トルエンスルホン酸、p-クロロベンゼンスルホン酸、ナフタリンスルホン酸、ジノニルナフタリンスルホン酸、ポリメタクリル酸2-スルホエチル、ポリステレンスルホン酸のようなスルホン酸類およびこれらと弱塩基の塩類。

スルファミン酸、イミドビス硫酸、ニトリロ3硫酸のようなアミド硫酸類およびこれらと弱塩基の塩類。

硫酸、硝酸、リン酸、ハロゲン化水素酸などの無機酸およびこれらと弱塩基との塩類。

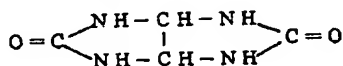
塩化亜鉛、塩化アルミニウム、硝酸亜鉛などの酸性金属塩類。

りんモリブデン酸、ケイタングステン酸、りんタングステン酸のようなヘテロポリ酸などが挙げられる。

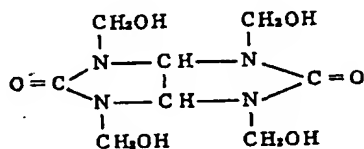
本発明に用いるメチロール化グリコールウリル誘導体に特開昭52-123428、特開昭52-128926及び特開昭53-63487明細書に開示された方法によって合成した。合成し実施例にお

いて使用したメチロールグリコールウリル誘導体とその構造式を以下に示す。

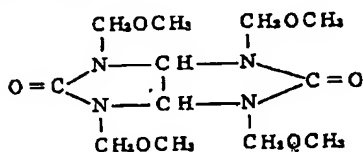
グリコールウリル



テトラメチロールグリコールウリル



テトラメトキシメチロールグリコールウリル



げて本発明を説明する。

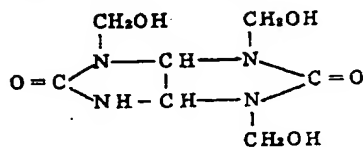
実施例 - 1.

テトラメトキシメチロールグリコールウリル 10 重量部、シュクロース 90 重量部、キャタニット（日東化学陶製、主成分イミドジスルホン酸ジアンモニウム塩）3 重量部、水 54 重量部を混合して粘結剤溶液を得た。この溶液 3.8 重量部を約 180℃ に熱した石見 5 号硅砂 100 重量部に加え、スピードミキサー（遠州鉄工陶製 NSC-1 型）を用い、排気しながら攪拌することにより水を蒸発させて粘結剤を硅砂上に均一に被覆した。さらに滑剤としてステアリン酸カルシウム 0.1 重量部を加え、均一に混合した。得られた被覆砂は自由流動性であった。この被覆砂を JISK-6910 シェルモールド用粉末フェノール樹脂試験方法に準じて金型温度 280℃ ± 10℃ で 1 分間加熱して得られた成型試験片の抗折力は 24.8 kg/cm² であった。

また、この成型試験片をアルミ箔に両端をの

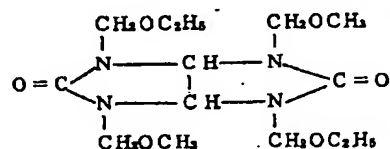
特開昭58-176049(3)

トリメチロールグリコールウリル



ジメトキシジエトキシメチロールグリコールウリル

（構造式は 1 例）



本発明の粘結剤はこれを適当な溶媒に溶解し、硅砂と混合攪拌しつつ溶媒を蒸発除去することにより被覆砂を製造することができる。この被覆砂を中子成型用型内に充填し、150～300℃ で 30 秒～2 分程度熱処理することにより中子成型物が得られる。かくして得られた中子成形物は鋳造使用にあたって十分な強度を有し、鋳造使用後の崩壊性は極めて良好である。以下に実施例をあ

そかせて包み、360℃ および 430℃ で 10 分間熱処理し、室温まで冷却した後の抗折力（残留抗折力）および強度保持率を測定した。結果を第 1 表に示す。

比較例 - 1.

市販シェルモールド用フェノールホルマリン樹脂被覆砂（關トウチュウ）を JIS-K-6910 シェルモールド用粉末フェノール樹脂試験方法に準じて金型温度 250℃ ± 10℃ で 1 分間加熱すると抗折力 20.1 kg/cm² のテストピースが得られた。この成型試験片をアルミ箔に両端をのそかせて包み、400℃、470℃ および 550℃ で 10 分間熱処理した後の抗折力（残留抗折力）および強度保持率を測定した。その結果を第 1 表に示す。

第 1 表をグラフで表したものが第 1 図である。即ち、実施例 - 1 の試験片は比較例に比べて崩壊性が顕著に大きい。

実施例 - 2.

粘結剤溶液をジメトキシジエトキシメチロールグリコールウリル 10 重量部、還元澱粉糖化物 P O - 東和 (P O - 40) (東和化成工業㈱製) 143 重量部、モノエタノールアミン硫酸エステル 3 重量部、水 11 重量部の混合液 4.6 重量部を用い、以外は実施例 - 1 と同一の条件で被覆砂を作成した。得られた被覆砂を同様に成型し、測定したところ、抗折力は 25.0 kg/cm^2 であった。

この被覆砂を用いた中子をアルミニウム鋳造に用いたところ、崩壊性は市販のフェノール樹脂被覆砂に比べ非常に勝れていた。

実施例 - 3.

粘結剤溶液をテトラメチロールグリコールウリル 10 重量部、シュクロース 80 重量部、クロトン酸変性ポリビニルアルコール (クロトン酸 8 モル % 含有) 10 重量部、スルファミン酸アンモニウム 1 重量部、水 54 重量部の混合液

量部をフラタリー珪砂 100 重量部に加え、スビードミキサー (遠州鉄工㈱製) を用い、約 50℃ の温風を送風しながら攪拌し、アセトンを蒸発させて粘結剤を珪砂上に均一に被覆した。さらに滑剤としてステアリン酸カルシウム 0.1 重量部を加えた。得られた被覆砂は自由流動性であった。この被覆砂を J I S - K - 6910 シェルモールド用粉末フェノール樹脂試験方法に準じて金型温度 $280 \pm 10^\circ\text{C}$ で 1 分間加熱して得られた成型試験片の抗折力は 21.3 kg/cm^2 であった。

この被覆砂を用いた中子をアルミニウム鋳造に用いたところ、崩壊性は市販のフェノールホルマリン樹脂被覆砂に比べ非常に勝れていた。

実施例 - 6.

粘結剤溶液をテトラメトキシメチロールグリコールウリル 80 重量部、酢酸セルロース (酢化度 55.5%、 25°C のアセトン溶液で測定した極限粘度が 0.80) 20 重量部、 α -ドデシ

3.8 重量部を用いた以外は実施例 - 1 と同一の条件で被覆砂を作成した。得られた被覆砂の成型片の抗折力は 20.4 kg/cm^2 であった。

実施例 - 4.

粘結剤溶液をトリメチロールグリコールウリル (57% 水溶液) 35 重量部、シュクロース 180 重量部、スルファミン酸アンモニウム 6 重量部、水 73 重量部の混合液 3.8 重量部を用いた以外は実施例 - 1 と同一の条件で被覆砂を作成した。得られた被覆砂の成型片の抗折力は 23.4 kg/cm^2 であった。

実施例 - 5.

テトラメトキシメチロールグリコールウリル 40 重量部、酢酸セルロース (酢化度 56.5%、 25°C のアセトン溶液中で測定した極限粘度 0.18) 60 重量部、 α -ドデシルベンゼンスルホン酸 1 重量部およびアセトン 400 重量部を混合して粘結剤溶液を得た。この溶液 45 重

ルベンゼンスルホン酸 1 重量部およびアセトン 400 重量部を用いた以外は実施例 - 5 と同じ方法で被覆砂を作成した。得られた被覆砂の成型片の抗折力は 22.3 kg/cm^2 であった。

実施例 - 7.

実施例 - 5 において粘結剤溶液をテトラメトキシメチロールグリコールウリル 25 重量部、酢酸セルロース (酢化度 55.5%、 25°C のアセトン溶液で測定した極限粘度が 0.80) 75 重量部、グリセリントリアセテート 10 重量部、 α -ドデシルベンゼンスルホン酸 1 重量部およびアセトン 400 重量部を混合して得られた液 45 重量部を用いた以外は同一の条件で行った。得られた被覆砂の抗折力は 21.0 kg/cm^2 であった。

第1表 残留抗折力および強度保持率

温度 (℃)	実施例 - 1		比較例 - 1	
	残留強度 (kg/cm ²)	強度保持率 (%)	残留強度 (kg/cm ²)	強度保持率 (%)
360	11.3	45.6	—	—
400	—	—	18.4	91.5
430	5.3	21.4	—	—
470	—	—	12.8	63.7
550	0	0	3.6	17.9

(熱処理時間: 10分間)

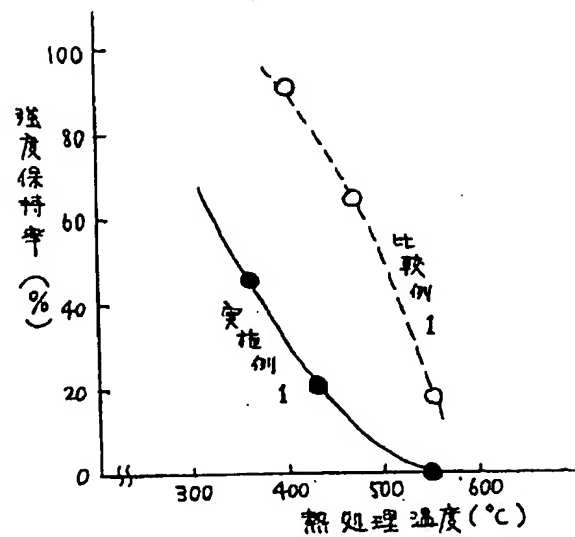
4. 図面の簡単な説明

第1図は実施例 - 1 および比較例 - 1 で得られた成型試験片の熱処理後の強度保持率を示す。

特許出願人

ダイセル化学工業株式会社

第1図



PRODUCTION OF MOLD

Patent number: JP55084249
Publication date: 1980-06-25
Inventor: IWASAKI TADAYOSHI; others: 01
Applicant: NIPPON SANSO KK; others: 01
Classification:
- International: B22C9/02; B22C1/00; B22C1/16; B22C15/02
- european:
Application number: JP19780158237 19781216
Priority number(s):

Report a data error here

Abstract of JP55084249

PURPOSE: To improve working environments and facilitate knock-out work and recovery and regeneration of molding sand by mixing a suitable amount of water in the molding sand and cooling and solidifying the water content thereby bonding and hardening among the molding sand.

CONSTITUTION: After a suitable amount of water is added to molding sand, liquid nitrogen, dry ice or other known various refrigerants are added at a suitable amount to this under agitating or the molding sand is cooled by a mechanical refrigerator to form films of ice on the individual surfaces of sand particles, whereby the frozen sand is produced. This sand is packed in the pattern part and if necessary, vibrations are given, after which it is compressed by mechanical pressure or the like. At this time, the ice films having covered the individual surfaces of the sand particles are temporarily thawed and when the pressure is released, the sand resolidifies owing to the cold retained by the sand, by which the molding sand particles are bonded to themselves and are hardened simultaneously with molding of the mold. When molten metal is poured to such mold, the solidified films are rapidly formed in the contact faces between the molten metal and mold, whereby the product of good quality having smooth surfaces is yielded.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Patent Abstracts of Japan

⑬ 日本国特許庁 (JP)
⑭ 公開特許公報 (A)

⑮ 特許出願公開
昭55—84249

① Int. Cl.³
B 22 C 9/02
1/00
1/16
15/02

識別記号
1 0 1

庁内整理番号
7728—4 E
6919—4 E
6919—4 E
7728—4 E

③ 公開 昭和55年(1980)6月25日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 3 頁)

④ 鋳型の製造方法

① 特 願 昭53—158237

② 出 願 昭53(1978)12月16日

⑦ 発 明 者 岩崎忠佳
藤沢市大鋸 1 丁目10番23号

⑧ 発 明 者 橋本建次
岡崎市本宿町字下トコサワ 1 番

地182

⑩ 出 願 人 日本酸素株式会社
東京都港区西新橋 1 丁目16番 7 号

⑪ 出 願 人 新東工業株式会社
名古屋市中村区名駅 4 丁目 7 番 23号豊田ビル内

⑫ 代 理 人 弁理士 木戸伝一郎 外 2 名

明 細 書

1. 発明の名称

鋳型の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 適宜量の水を混合してなる鋳物砂を冷却して砂粒子の表面に過冷却の水被膜が形成された凍結砂とし、これを模型部に充填して加圧圧縮成型することを特徴とする鋳型の製造方法。

2. 前記鋳物砂の冷却温度が -30°C ～ -100°C であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の鋳型の製造方法。

3. 前記鋳物砂が攪拌されつつ冷却されることを特徴とする特許請求の範囲第1項又は第2項記載の鋳型の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は鋳物砂に適量の水を混合し、該水分を凝固させて鋳物砂間を結合硬化する鋳型の製造方法に関するものである。

一般に、鋳造用の鋳型は鋳物砂に粘土、ベントナイト、水ガラス等の無機結合剤あるいは合成樹脂、乾性油、糖類等の有機粘結剤なども適量混合した後、造型機等により成型して製造されるが、これらの結合剤を用いた鋳型は、金属の溶湯の圧力により膨張を発生したり、湿ばらしが困難で、かつ、その際多くの粉塵が発生して作業環境を悪したり、又粘結剤を仮焼等により除去して回収砂を再生する際有毒ガスが発生すると共に回収砂が劣化する等種々問題がある。

このようなことから最近前記各種結合剤を使用せずに、鋳物砂に適量の水のみを混合した混合砂

を、圧縮成型した後、これに液体窒素等の冷媒を吹付けて調物砂中の水を凝固させることにより調物砂を結合して硬化させるいわゆる凍結方式による調型の製造方法が提案されている。この調型によれば前記各種結合剤を使用した調型の問題点は解消されるが、水の表面張力で成型した調型に液体窒素などの冷媒を外部から吹きつけて硬化させるものであるから、外部表面の凍結は早くても、内部の凍結が緩慢となり、凍結時間を要し、かつ、必要とする冷媒量が多量となる欠点があつた。このため作業性、経済性に乏しく、結合剤を用いた方法の不都合欠点が解消できても実用に至らなかつた。

本発明は上述の如き現状に鑑み、前記欠点をそれぞれ解消した凍結硬化方式による新穎な調型の

物砂粒子間が結合されて調型の成型と同時に硬化される。

このようにして得られた調型は全体が一様に強固に結合し締まりに充分耐え得る強度をもっており、常法により溶湯を注湯して製造するが、その調型は水の凝固により調物砂が結合して硬化した凍結状態にあるので、溶湯と調型との接触面には急速に凝固被膜が形成される。このため平滑な表面を有する良質の製品が得られる。又一方逆はらしの時点においては、調型は溶湯の熱により凍結状態が解除されて、調物砂間の結合力が失われ、従つて調成品の取り出しを簡単に行うことが出来る。

なお必要とする調型の圧縮強度は、注湯する溶融金属の温度、調成品の大きさ、肉厚等と関連し

製造方法を提供するもので、以下本発明の方法について詳細に説明する。

まず調物砂に適量の水を添加した後、これを攪拌しながら液体窒素、ドライアイスあるいは他の公知の各種冷媒を適量添加するか、あるいは機械式冷凍機により冷却して、砂粒子個々の表面に水の皮膜を形成して、凍結された砂を製造する。この場合砂温度を -30°C 〜 -100°C にするとササラしたバラ状の凍結砂が得られる。このようにして得られた砂を調種を砕合せして製造してある凍型板上あるいは中子箱等の凍型部に充填し、必要に応じて振動を付与した後、機械的圧力等により圧縮する。この時砂粒子個々の表面を覆つていた水被膜は一時的に融解し、圧力を解くと砂の保持している凍冷により再凝固し、これにより調

成注湯量等によつて適宜設定されるが、その圧縮強度は本発明の方法によれば、注入する水分量及び冷却する砂の過冷却温度、更には成型時の圧縮荷重を適宜選択することにより、所望する圧縮強度の調型が得られる。即ち同一圧縮荷重においては水分量を重量割合で2〜4%の範囲で多くする極圧縮強度は増し、又過冷却温度も低い極圧縮強度は上昇するが、 -30°C 以上の温度では充分な強度が得られない。それ故作業効率、冷却効果、経済性を考慮して -30°C 〜 -100°C の温度範囲で、従来の結合剤を使用した調型に充分匹敵する圧縮強度が得られる。

本発明は以上のように、砂粒子表面に過冷却の水被膜を形成せしめた調物砂を圧縮成型することにより、圧縮成型時の圧縮圧で前記水被膜を一時的

に融解し、そして圧縮解放により、融解した水を再水結して砂粒子を強固に結合硬化せしめるものであり、結合剤を使用することなく、同等以上の圧縮強度が得られ、かつ、結合剤を使用した場合に前記欠点をことごとく解消して、作業環境を改善し、型ばらし作業、調物砂の回収再生を極めて容易とする利点がある。

又圧縮造型後に冷媒を吹きつける従来の凍結調型の製造方法と異なり、水がコーティングされた凍結砂により圧縮造型時に同時に凍結結合硬化せしめるので、冷却が効率的であり、かつ、作業性に優れていて経済的であると共に、一様な結合硬化が達成出来て凍結ひらが解消するばかりか、強固で確実、かつ透気性の良い調型が得られる。

実施例 1

混合すると、砂粒子の表面に水膜層が形成され、一 6.5 じの強度のサラサラした状態の砂とし、これを実施例 1 と同様の突き固め機で 3 回突き固めて得られた直径 50 mm 長さ 50 mm の円筒状調物砂標準試験片の圧縮強度は 4.4 kg/cm² であった。そしてこれと同割合で同一条件で造形した調型により調造した結果、充分注湯に耐え、良好な調物が得られた。

特許出願人 日本暖業株式会社

同 新東工業株式会社

代理人 弁護士 不 戸 博 一 郎

同 服 部 重 徳

同 鶴 若 俊 康



特開 昭55-84249(公)

7 号造砂に重量割合で水分 2 % を混合し攪拌しながらドライアイス 8 % (重量割合) を混入し、ドライアイスが完全に昇華するまで冷却すると、砂粒子の表面に水膜層が形成されると共に、砂は一 4.5 じの強度のサラサラした状態となつた。これを 6.5 kg の直徑を 50 mm の高さから落下させる突き固め機により 3 回突き固めて直径 50 mm 長さ 50 mm の円筒状調物砂標準試験片を作成した。この試験片の圧縮強度は 3.1 kg/cm² であった。そしてこれと同割合で同一条件で造形した調型により調造した結果、充分注湯に耐え、良好な調物が得られた。

実施例 2

7 号造砂に重量割合で水分 2.5 % を混合し攪拌しながら液体重炭酸 1.5 % (重量割合) を加えて